

Coefficient de diffusion du CO₂ de pâtes de ciment – étude expérimentale de l'influence de la nature du liant et d'une carbonatation accélérée

F. GENDRON, Ph. TURCRY, A. AÏT-MOKHTAR

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR 7356 CNRS,
Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle, France, mail :
fabien.gendron@univ-lr.fr

Résumé :

La substitution partielle du ciment Portland par un laitier de haut fourneau est une solution pour minimiser l'impact environnemental du matériau « béton ». Néanmoins, elle ne doit pas réduire la durée de vie des ouvrages en béton armé en diminuant la résistance à la carbonatation, phénomène le plus courant de vieillissement du béton. Le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux est un paramètre clé pour modéliser la carbonatation. Dans la littérature, ce coefficient est déduit de relations empiriques élaborées dans le cas de matériaux au ciment Portland, a priori non valides pour des matériaux au laitier.

Nous présentons ici les résultats d'une campagne expérimentale menée sur différentes familles de matériaux cimentaires, formulés au ciment Portland et laitier de haut fourneau, carbonatés ou non. Après étuvage, ces matériaux ont été caractérisés à l'aide d'une cellule de diffusion du CO₂ développée dans cet objectif. Nos résultats mettent en évidence l'influence majeure de la nature du liant sur la diffusion gazeuse et montre qu'un modèle universel donnant le coefficient de diffusion en fonction de la simple porosité du matériau est peu envisageable.

Abstract :

The partial substitution of Portland cement by blast furnace slag is a solution to minimize the environmental impact of concrete. Nevertheless, this approach should not reduce the lifetime of reinforced concrete structures by degrading the resistance to carbonation, the most common phenomenon of concrete aging. The diffusion coefficient of gaseous CO₂ is a key parameter for modelling carbonation. In literature, this coefficient is often deduced from empirical relations elaborated for materials made with Portland cement. These relations are a priori not valid for materials made with slag.

We present here the results of an experimental campaign carried out on different cement materials, designed with Portland cement and blast furnace slag, carbonated or not. After oven-drying, these materials were characterized using a CO₂ diffusion cell developed for this purpose. Our results highlight the major influence of the binder nature on the gaseous diffusion and show that a universal model giving the diffusion coefficient as a function of the material porosity is hardly conceivable.

Mots clefs : matériaux cimentaires, diffusion gazeuse, carbonatation, CO₂, laitier de haut fourneau.

1 Introduction

L'utilisation de sous-produits industriels, comme les laitiers de haut fourneau, en substitution partielle du ciment Portland doit permettre de réduire significativement l'impact environnemental des bétons (avec une réduction envisagée de 30 à 50% des émissions de gaz à effet de serre). Néanmoins, il convient aussi de considérer le vieillissement des ouvrages en béton armé : le remplacement même partiel du ciment Portland par des additions minérales ne doit pas réduire leur durabilité.

Parmi les phénomènes de vieillissement des structures en béton armé, la carbonatation est sans doute le plus courant, car il résulte de la fixation du dioxyde de carbone atmosphérique engendrant une baisse du pH de la solution interstitielle et augmentant le risque de corrosion de l'acier en raison de leur dépassement. Une manière d'évaluer la durabilité du béton armé consiste à modéliser le processus de carbonatation pour prédire son comportement à long terme.

Le coefficient de diffusion effectif du CO₂ gazeux est un paramètre clé de la carbonatation. Dans les modèles de la littérature, ce coefficient est déduit de relations empiriques. Par exemple, Thiery [1] propose une expression donnant le coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité, du degré de saturation en eau et du coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air.

$$D_{CO_2}^{eff}(\phi, S) = D_{CO_2}^0 \phi^{2,72} (1 - S)^{4,2} \quad (1)$$

Avec :

- $D_{CO_2}^0$ le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air
- S le degré de saturation en eau du matériau
- ϕ la porosité totale du matériau

Cette expression (1) empirique a été construite sur la base des essais de diffusion gazeuse sur mortiers au ciment Portland de Papadakis et al [2]. Dans le cas de matériaux contenant des additions minérales, la relation entre coefficient de diffusion et paramètres microstructuraux doit être différente de celle calibrée pour des matériaux au ciment Portland. En effet, des additions telles que les laitiers de haut fourneau entraînent des propriétés bien différentes de celles obtenues dans le cas du ciment Portland [3]. Par ailleurs, au-delà de l'influence du liant, la carbonatation a elle-même un effet sur la structure poreuse et donc sur les propriétés de transfert [4].

La finalité de cette étude est d'étudier et de modéliser le coefficient de diffusion du CO₂ de matériaux à forte teneur en laitier de haut fourneau. Nous présentons ici les résultats obtenus à l'aide d'une cellule de diffusion gazeuse développée au LaSIE dans la continuité des travaux de Namouniara [5]. Suite à la description du dispositif expérimental, nous analysons les résultats d'une campagne expérimentale sur pâtes de ciment et mortiers, carbonatés ou non, qui sont comparés au modèle de la littérature cité précédemment.

2 Programme expérimental

Le dispositif expérimental sur la Figure 1 a été conçu pour déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO₂ de pâtes de ciment et mortiers. Le dispositif est composé de deux chambres en aluminium assemblées par vissage. Les échantillons étudiés sont de forme cylindrique de 30 à 68 mm de diamètre et de 5 à 30 mm d'épaisseur. Afin d'assurer une diffusion unidirectionnelle, un anneau de résine à prise rapide est moulé sur le pourtour de l'échantillon en laissant libres les faces planes.



Figure 1. Eléments de la cellule de diffusion

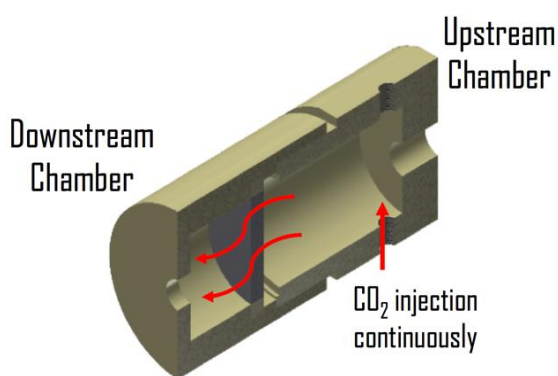


Figure 2. Flux de CO_2 à travers l'échantillon

La cellule est dotée de sondes qui mesurent en continu la concentration en CO_2 dans les chambres en amont et aval du disque testé. La concentration en amont est maintenue constante par régulation à l'aide de la sonde et d'une électrovanne. En aval, la concentration en CO_2 est initialement nulle ($<0,05\%$). Sous l'effet du gradient de concentration, le CO_2 diffuse à travers le disque (Figure 2).

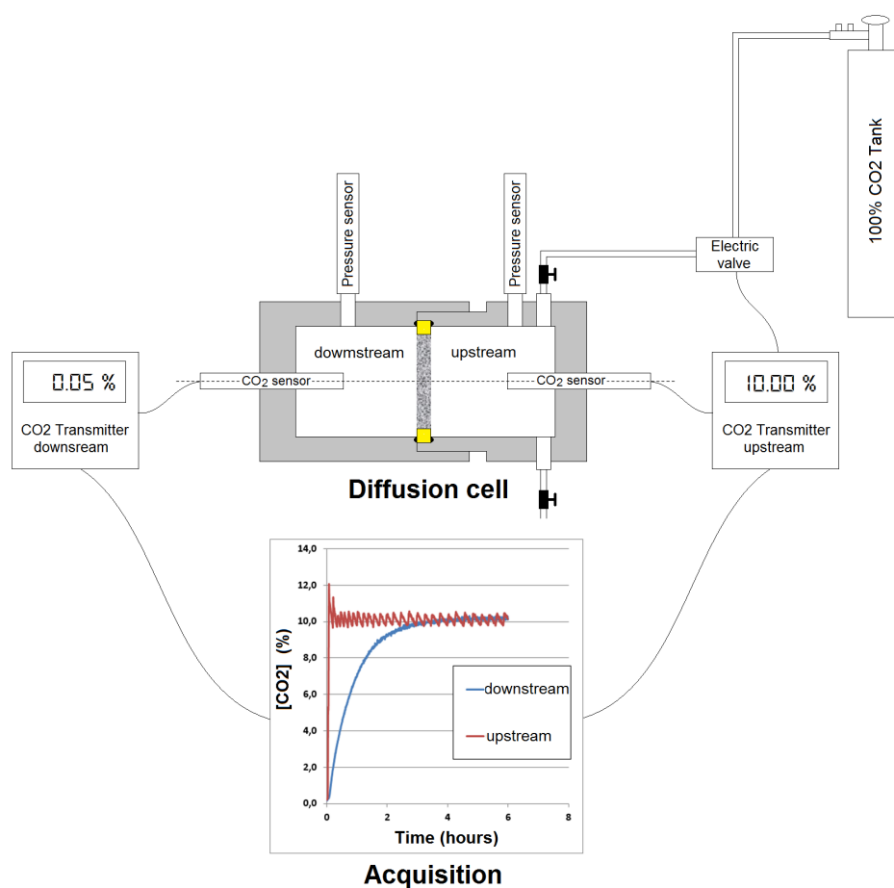


Figure 3. Vue d'ensemble du dispositif

Ce dispositif expérimental a été utilisé pour une campagne expérimentale sur des pâtes de ciment (CEM I 52,5) et des pâtes avec 75% de substitution massique du ciment par un laitier (BFS), formulées avec trois rapports massiques eau/liant (E/L). Ont également été étudiés des mortiers formulés avec une proportion volumique de 50% de ces six pâtes. Le Tableau 1 présente les 12 matériaux étudiés : ceux nommés « C » contiennent uniquement du CEM I et ceux nommés « L » contiennent du laitier.

Pâte	CEM I		
Nom	C4-100	C5-100	C6-100
w/c ratio	0.4	0.5	0.6
bfs/(c+bfs)	0	0	0
Porosité	37%	47%	49%

Mortier	CEM I		
Nom	C4-50	C5-50	C6-50
w/c ratio	0.4	0.5	0.6
bfs/(c+bfs)	0	0	0
Porosité	17%	19%	21%

Pâte	25% CEM I + 75% BFS		
Nom	L4-100	L5-100	L6-100
w/(c+bfs) ratio	0.4	0.5	0.6
bfs/(c+bfs)	0.75	0.75	0.75
Porosité	39%	49%	52%

Mortier	25% CEM I + 75% BFS		
Nom	L4-50	L5-50	L6-50
w/(c+bfs) ratio	0.4	0.5	0.6
bfs/(c+bfs)	0.75	0.75	0.75
Porosité	20%	22%	23%

Tableau 1. Composition et porosités des pâtes et mortiers testés

Tous les matériaux fabriqués ont été stockés au moins 6 mois en conditions endogènes pour assurer une hydratation quasi-complète du liant avant toute caractérisation. A l'issue de cette cure, une série d'échantillons a été séchée à 45°C et 50% HR puis placée à 20°C et 65% HR en enceinte de carbonatation accélérée à 50% de CO₂ (NF- XP P18-458). A l'issue d'un suivi de masse, nous avons testé les échantillons totalement carbonatés. L'autre série d'essais a porté sur des matériaux non-carbonatés. Avant les essais de diffusion, les échantillons ont été étuvés à 105°C jusqu'à masse constante. Une campagne complète de caractérisation des 12 compositions a été réalisée pour déterminer la porosité accessible à l'eau selon la norme française NF P 18-459 et la distribution de taille des pores par intrusion de mercure (résultats non présentés ici). Notre but est de corréler les différents paramètres microstructuraux avec la diffusion du CO₂.

3 Modélisation de l'essai de diffusion

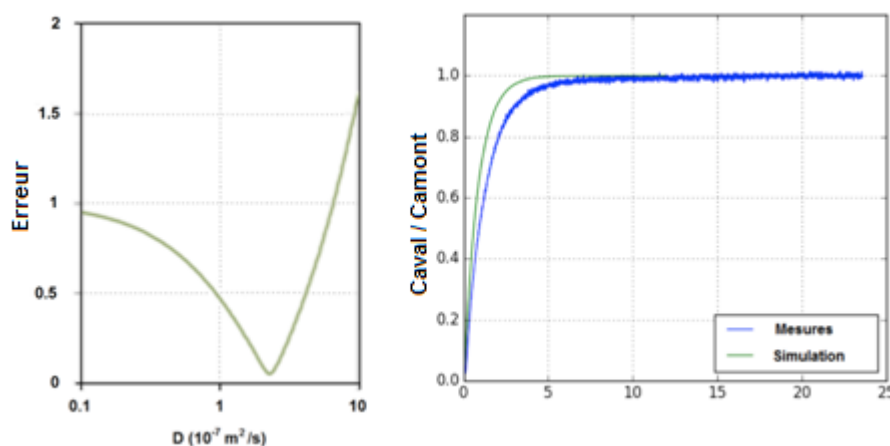


Figure 4. Erreur entre concentration en aval mesurée et concentration calculée en fonction du coefficient de diffusion utilisé comme donnée du calcul (à gauche). Evolution de la concentration de CO₂ en aval rapportée à la concentration en amont (à droite).

Pour déterminer le coefficient de diffusion du CO₂, la seconde loi de Fick (2) est résolue par la méthode des différences finies avec des conditions aux limites de type Dirichlet.

$$\frac{\partial \phi[CO_2]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial [CO_2]}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Avec :

- [CO₂] la concentration de CO₂

- \emptyset la porosité
- D le coefficient de diffusion effectif

La mesure en continu du CO_2 dans la chambre aval nous permet de tracer une courbe expérimentale que l'on compare à notre simulation (Figure 4). Le coefficient de diffusion est déterminé par analyse inverse, en minimisant l'écart entre évolution de concentration calculée et évolution mesurée.

4 Résultats et discussion

Lors de la carbonatation de matériaux cimentaires, des carbonates de calcium sont formés, avec pour conséquence l'augmentation du volume de la phase solide et la diminution de la porosité quelle que soit la nature du liant (Figures 5a et 6a).

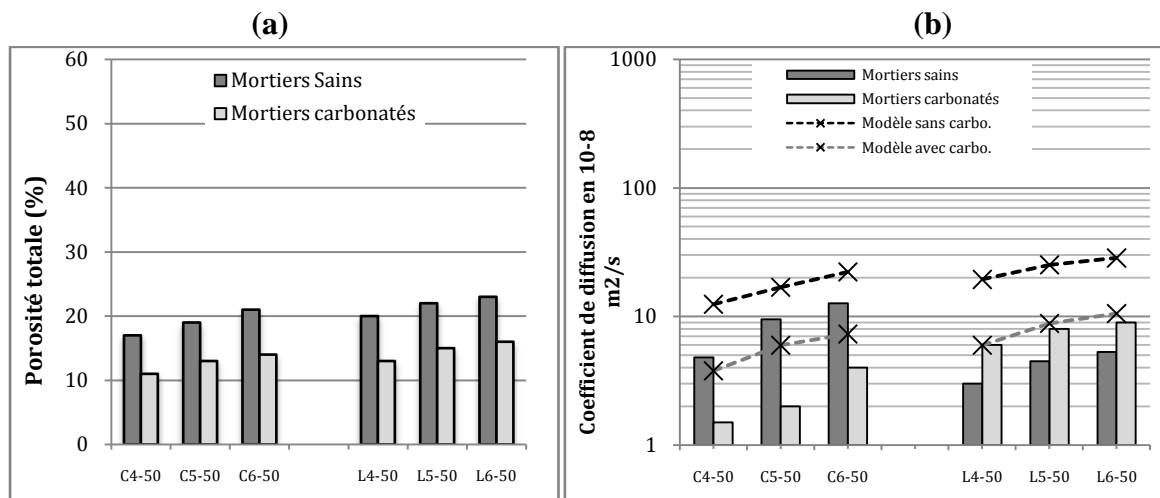


Figure 5. (a) Influence de la carbonatation sur la porosité et (b) sur le coefficient de diffusion du CO_2 des échantillons de mortiers

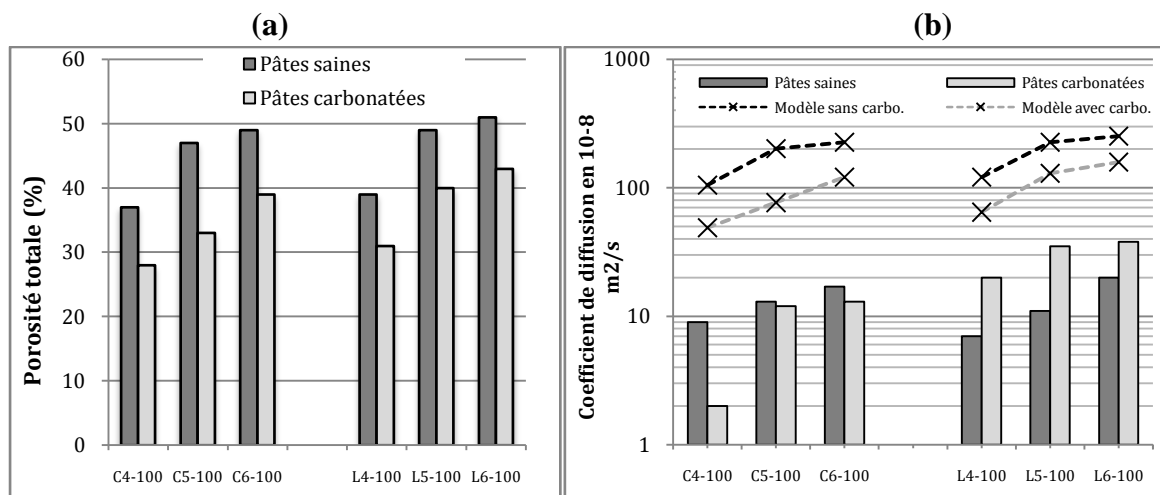


Figure 6. (a) Influence de la carbonatation sur la porosité et (b) sur le coefficient de diffusion du CO_2 des échantillons de pâtes

Sur les Figures 5b et 6b, sont donnés les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement (histogramme) et des coefficients calculés avec le modèle de Thiery, cité précédemment (courbes en pointillés). Dans le cas de matériaux secs, l'expression (1) s'écrit :

$$D_{CO_2}^{eff}(\phi, S) = D_{CO_2}^0 \phi^{2,72} \quad (3)$$

Pour chaque matériau, deux coefficients ont été calculés, en utilisant les porosités avant et après carbonatation accélérée.

Le modèle suggère que la porosité est la propriété qui contrôle directement la diffusion. De fait, les coefficients de diffusion sont bien croissants avec la porosité. Le rapport E/L affecte d'ailleurs comme attendu la propriété de transfert. Néanmoins, la corrélation entre porosité et coefficient de diffusion dépend fortement de la composition. A l'état sain, les matériaux au CEM I présentent des coefficients plus élevés que les matériaux aux laitiers, ce qui résulte du réseau poreux a priori plus tortueux de ces derniers. En outre, bien que plus significativement poreuses, les pâtes présentent des coefficients plus faibles que les mortiers, dont la porosité est sans doute plus connectée. Cela montre que la porosité seule ne peut être un bon indicateur de la diffusivité.

L'état de carbonatation joue aussi un rôle majeur. Dans le cas des matériaux au ciment Portland, la carbonatation provoque une diminution du coefficient de diffusion, bien corrélée à la diminution de porosité. A l'opposé, les matériaux au laitier voient leur coefficient augmenter alors que leur porosité diminue. La carbonatation de ces matériaux fait naître un réseau poreux plus grossier et mieux connecté [4]. De plus, nos échantillons de pâtes au laitier présentaient une microfissuration bien visible, due aux retraits de séchage et carbonatation.

Au final, le modèle empirique surestime systématiquement le coefficient de diffusion. Dans le cas des pâtes, la différence va jusqu'à un facteur de 10, alors que pour les mortiers la surestimation est de l'ordre de 2 à 3. Rappelons que ce modèle a été calé, à l'origine, sur des résultats d'essais sur mortiers.

4 Conclusion

Nos résultats mettent en évidence l'influence majeure sur la diffusion gazeuse de la nature du liant et d'une carbonatation accélérée. Ils montrent aussi qu'un modèle universel donnant le coefficient de diffusion en fonction de la simple porosité du matériau est peu envisageable.

Pour autant, il convient de faire quelques remarques quant à notre étude. D'abord, le mode de séchage à 105°C peut endommager le matériau, en créant par exemple une microfissuration qui aura un impact direct sur la diffusion du CO₂. Ensuite, la carbonatation accélérée a été réalisée à une forte concentration en CO₂ qui, bien qu'utilisée dans la norme française, est connue pour modifier la structure poreuse de la matrice cimentaire. Enfin, nos résultats devront être confirmés dans le cas de matériaux partiellement saturés en eau.

Références

- [1] THIERY M., Modélisation atmosphérique des matériaux cimentaires, Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [2] PAPADAKIS V.G., VAYENAS C.G., FARDIS M.N. "Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation", ACI Materials Journal, vol. 88, n°4, 1991, p. 362-373.
- [3] YOUNSI A., TURCRY Ph., ROZIERE E., AIT-MOKHTAR A., LOUKILI A., « Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content », Cement and Concrete Composites, vol. 33, 2011, p. 993-1000.

- [4] AUROY M., POYET S., LE BECOP P., TORENTI J.M., CHARPENTIER Th., MOSKURA M., BOURBON X. "Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials", Cement and Concrete Research, 74, 2015, p. 44–58.
- [5] NAMOULNIARA K., TURCRY Ph., AIT-MOKHTAR A., "Measurement of CO₂ effective diffusion coefficient of cementitious materials", EJECE, Vol. 20, 10 2016, p. 1183-1196